

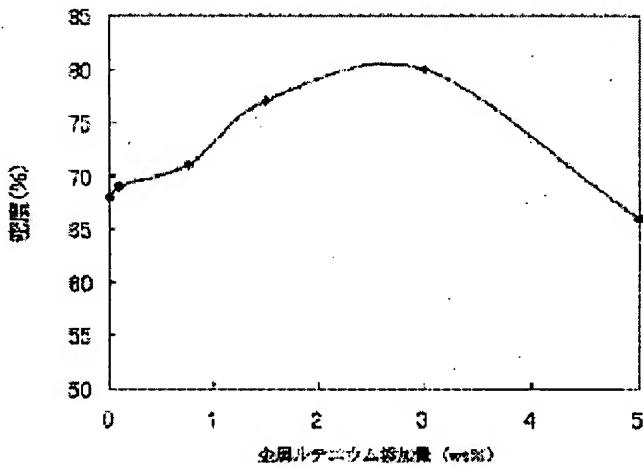
**METHOD FOR PRODUCING STRONTIUM-RUTHENIUM OXIDE SINTERED BODY,
AND STRONTIUM-RUTHENIUM OXIDE SINTERED BODY**

Patent number: JP2002211978
Publication date: 2002-07-31
Inventor: KANAI KUNIO; OKITA HIROYUKI
Applicant: HITACHI METALS LTD
Classification:
- **international:** C04B35/495; C23C14/34; H01L27/105
- **europen:**
Application number: JP20010003858 20010111
Priority number(s): JP20010003858 20010111

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002211978**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a strontium-ruthenium oxide target which gives good film deposition by a sputtering method.

SOLUTION: The high density strontium-ruthenium oxide target having the relative density of $\geq 69\%$ is produced by using the raw material of ruthenium oxide to which metallic ruthenium is added by 0.1 to 4.5 wt.%, or in which metallic ruthenium remains. In the production of the target, sintering is performed in an oxygen atmosphere under the atmospheric pressure of $\geq 2 \times 105$ Pa.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51) Int.Cl.⁷
 C 0 4 B 35/495
 C 2 3 C 14/34
 H 0 1 L 27/105

識別記号

F I
 C 2 3 C 14/34
 C 0 4 B 35/00
 H 0 1 L 27/10

データコード(参考)
 A 4 G 0 3 0
 J 4 K 0 2 9
 4 4 4 C 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願2001-3858(P2001-3858)

(22)出願日 平成13年1月11日 (2001.1.11)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72)発明者 金井 邦夫

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内

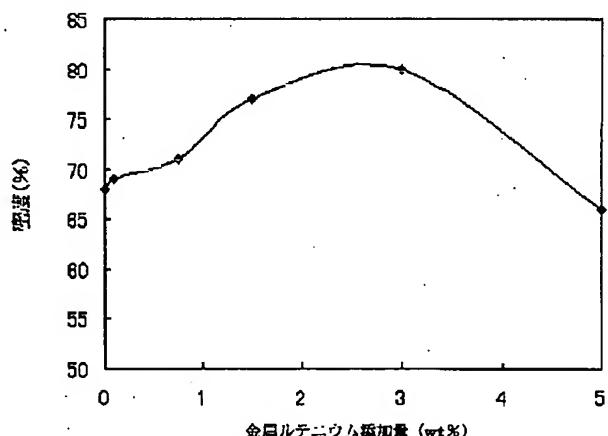
(72)発明者 沖田 宏行

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式
会社磁性材料研究所内Fターム(参考) 4G030 AA09 AA26 AA61 BA09 CA04
CA07 CA25
4K029 BA50 BB00 DC05 DC09
5F083 FR01 GA21 JA15 JA38 JA44
PR22 PR33

(54)【発明の名称】ストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法およびストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体

(57)【要約】

【課題】ストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットをスパッタリング法により形成するのに良好な膜形成できるターゲットを提供する。

【解決手段】金属ルテニウムを0.1~4.5wt%添加または金属ルテニウム残存酸化ルテニウム原料を用い製造することにより、相対密度69%以上の高密度ストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットを提供する。ターゲット製造時に焼結は2×10⁵Pa気圧以上の酸素雰囲気でおこなう。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法において、酸化ルテニウムに対して金属ルテニウムが0.1～4.5wt%含まれている原料を用いることを特徴とするストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法。

【請求項2】ストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法において、酸化ルテニウム中に0.1～4.5wt%等量の金属ルテニウムが残存する酸化ルテニウムを原料として用いることを特徴とするストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法。

【請求項3】炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムからなる成形体を 2×10^5 Pa以上の酸素雰囲気中で焼結する請求項1または2記載のストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法。

【請求項4】焼結密度が相対密度で69%以上であることを特徴とするストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体。

【請求項5】焼結体の平均結晶粒径が $8 \mu\text{m}$ 以下で、破断モードが粒界破壊である請求項4に記載のストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はストロンチウム・ルテニウム酸化物 (SrRuO_3) の薄膜等をスパッタリング法などで作るのに用いる焼結体(スパッタリングターゲット)に関するもので特に強誘電体メモリなどの各種電子部品を構成する電極形成用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、半導体メモリとして強誘電体メモリ (FeRAM) の実用化が盛んに進められており、メモリのキャッシュ用として例えばチタン酸ジルコニア酸鉛薄膜に電極を取り付けた強誘電体薄膜素子が用いられている。しかし、電極として Pt が用いられていることにより分極反転の繰り返しによって強誘電体の分極反転疲労が実用上問題となっている。この問題解決の1つとして導電性のストロンチウム・ルテニウム酸化物を用いることが考えられるが、強誘電体薄膜上にスパッタリングしたときの密着性に課題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この密着性の問題はストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットの密度が低い、すなわち空孔の多い焼結体であることが原因である。例えばこの組成系のターゲット材として特開2000-128638号公報が開示されている。前記公報では炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムから仮焼き合成了ルテニウム酸ストロンチウム仮焼粉を原料として用いることが記載されており、これにより密度が 3.5 g/cm^3 以上のルテニウム酸ストロンチウム焼結体を得られるとしている。また、実施例中には密度 $4.2 \text{ g}/$

cm^3 のルテニウム酸ストロンチウム焼結体が開示されている。しかしながら前記公報の焼結密度は理論密度(約 6.49 g/cm^3)に対して65%未満であり、十分な値とはいはずさに検討の余地があった。

【0004】

【発明が解決する手段】そこで本発明はストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の密度を向上すべく、その製造方法および酸化ルテニウム原料に着目し検討を行った結果、金属ルテニウムを添加すること、または金属ルテニウムが残存している酸化ルテニウム原料を使用することで焼結体密度が向上できることを見出したものである。

【0005】すなわち、ストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットの製造において、酸化ルテニウムに対して金属ルテニウムが0.1～4.5wt%含まれている原料を用いることにより焼結性を飛躍的に向上させ、焼結体の密度を高密度化するものである。通常、原料の製造工程はストロンチウム側原料とルテニウム側原料とを混合する工程、必要により粉碎する工程、造粒する工程、とからなる。別途金属ルテニウムを酸化ルテニウムに加える場合にはなるべく早い工程段階での添加が好ましく、特に前記の混合する工程での添加が望ましく焼結密度を75%以上とすることも可能である。

【0006】なお本発明のターゲット材において、金属ルテニウム粉末の添加量を0.1～4.5wt%の範囲に定めたのは、0.1wt%以下では密度向上に効果なく、4.5wt%以上では異相の発生や密度が低下するためである。更に好ましい金属ルテニウムの添加量の範囲は1～4wt%であり、更に好ましくは1.5～3.5wt%である。また使用する金属ルテニウムの粒度は小さい程効果があり、特に $2 \mu\text{m}$ 程度以下で密度向上に効果がある。

【0007】また別途金属ルテニウムを加えない場合、ルテニウム母合金からの処理として金属ルテニウムが残存するように製造した酸化ルテニウム原料を用いることが好ましい。金属ルテニウムを後添加するよりも焼結密度を高めやすい。また、0.1～4.5wt%を超えない範囲であればさらに金属ルテニウムを後添加して原料としてもよい。また、ルテニウム側の原料の変わりにストロンチウム側の原料に酸化していないストロンチウム原料を加えるなどの同様の作業を行なっても効果がある。ルテニウムとストロンチウムの原料比が、1:1でなくとも焼結密度向上の効果は同様に得られ、モル比で1:1～1.15の範囲であれば同様に密度69%以上を得られる。

【0008】さらに焼結したターゲットにおいて、平均結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以下で破断モードが粒界破壊となることでスパッタリングしたときに良好な薄膜を形成できる。

【0009】なお焼結体の平均結晶粒径が $10 \mu\text{m}$ よりも大きいと結晶粒内に空孔が閉じこめられやすくなり密度

の低下をまねく。また、破壊モードが粒内破壊となりスパッタリング材として用いるとターゲット面内が不均一に掘られやすい。

【0010】また炭酸ストロンチウムまたは酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムからなる成形体を 2×10^5 Pa以上の酸素雰囲気中で焼結することを特徴とするものである。 2×10^5 Pa未満では密度の向上に効果がない。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットを製造するにあたり、成分の原料である炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムを所望の組成比となるように秤量する。最も好ましいのは炭酸ストロンチウムを用いることだが代わりに酸化ストロンチウムを使用することもでき、また両者を同時に使用することもできる。酸化ルテニウムは予めX線回折で金属ルテニウム残存を確認し、残存している場合は、添加する金属ルテニウム添加量分から差し引いて酸化ルテニウムを秤量する。

【0012】次に純水を媒体にし、ジルコニアボールを用いたボールミルで混合、乾燥する。これを850~1100°Cで約2時間仮焼し、再びボールミルで粉碎し乾燥する。粉碎粉の平均粒度としては約1μmである。その後有機バインダーを添加し造粒後所定形状に成形し約500°Cで脱バインダーする。そしてPt板または高純度ジルコニアセッターの上に同組成の粉末を敷き、その上に成形体を配置してPtまたは高純度ジルコニアで蓋をした後酸素加圧炉で焼結する。この焼結体を研磨加工した

後、ろう材を用いてバッキングプレートにボンディングを行ってターゲットとする。

【0013】(実施例1)酸化ルテニウムに金属ルテニウムが残存していないことをX線回折で確認した酸化ルテニウムと炭酸ストロンチウムをSrRuO₃となるよう秤量し、金属ルテニウムを0.1~4.5wt%添加しボールミルで湿式混合後乾燥した。比較のため0wt%の添加も行なった。仮焼を900°Cで2時間行いボールミルで粉碎後乾燥した。粉碎粉に有機バインダーを添加しライカイ機で造粒し、圧力196MPaで成形した。500°Cで4時間脱バインダーを行い、昇温速度50°C/h、保持温度1550°Cで2時間、1650°Cで5時間、酸素雰囲気中 5×10^5 Paで焼結した。

【0014】金属ルテニウム添加量を増すに従い密度は向上し、添加量が3wt%付近で最も高い密度78%以上のものが得られ、それ以上添加すると密度は低下していく。しかし約4.5wt%までは金属ルテニウムを添加していないものに比べ、高密度である。密度80%の焼結体を直径127mm、厚さ5mmの形状に加工後、ろう材を用いてバッキンプレートにボンディングを行いスパッタリング用ターゲットとした。前記スパッタリング用ターゲットを用いてスパッタを行った結果、良好な薄膜の形成ができた。

【0015】上記金属ルテニウム0.75wt%と3wt%添加の焼結体の破断モード、平均結晶粒径および3wt%添加の不純物を調べた結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

金属ルテニウム添加量	0.75wt%		3wt%					
破断モード	粒界破壊		粒界破壊					
平均結晶粒径 μm	4		8					
不純物 ppm	Na	K	Fe	Cr	Ni	Cu	Zr	
	<10	<10	<20	<10	<10	<20	1500	

【0017】密度が高かった金属ルテニウム0.75wt%および3wt%添加材は、粒界破壊で平均結晶粒径が8μ以下と微結晶粒であった。また不純物については、混合および粉碎時に使用するジルコニアボールからの混入でZrは1500ppmであった。

【0018】(実施例2) 製造工程における金属ルテニウムの添加時期について検討を行なった。まず、酸化ルテニウム原料中に金属ルテニウムが約1.5wt%残存している酸化ルテニウムと炭酸ストロンチウムをSrRuO₃となるよう秤量し、ボールミルで湿式混合後乾燥した。粉碎粉に有機バインダーを添加しライカイ機で造粒して原料とした。また、金属ルテニウムの残存していない酸化ルテニウムを用い、ストロンチウム・ルテニウム酸化物原料の製造工程である混合時、粉碎時、造粒時において各工程づつのみに金属ルテニウムを1.5wt%添加し、原料とした。それ以後は実施例1と同様の方法で作

製した。比較として金属ルテニウムの残存していない酸化ルテニウム原料を用いて作製した。

【0019】図2に示すように原料中に金属ルテニウムを残存させたものおよび混合時の添加が最も密度が高く、粉碎時、造粒時の順に密度は低下していく。

【0020】(実施例3) 実施例1で作製した金属ルテニウム0.75wt%添加材を、昇温速度50°C/h、保持温度1550°Cで2時間、1650°Cで5時間、酸素圧力 $1 \sim 9 \times 10^5$ Paで焼結した。図3から圧力を増すに従い密度は上昇し、酸素圧力 2×10^5 Pa以上で密度70%以上に高密度化できることが分かる。

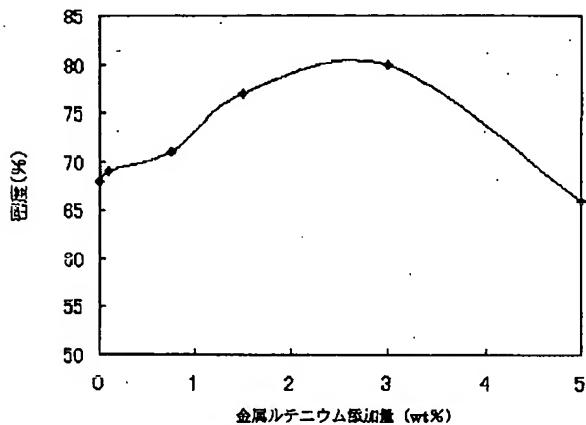
【0021】

【発明の効果】本発明によって、金属ルテニウムを添加または金属ルテニウムの残存する酸化ルテニウム原料を用いことにより、密度69%以上のストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットを得ることができる。またこの

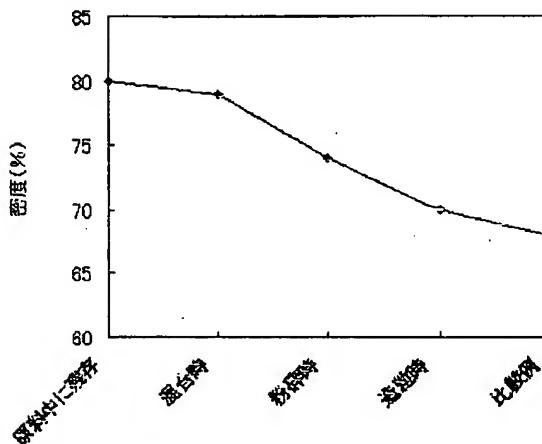
ターゲットを用いスパッタリングで薄膜を形成した場合
良好な薄膜を形成できる。
【図面の簡単な説明】

【図1】金属ルテニウム添加量と密度の関係。
【図2】金属ルテニウム添加時期と密度の関係。
【図3】焼結時酸素圧力と密度の関係。

【図1】



【図2】



【図3】

